

日 本 国 特 許 庁

24.08.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月 3日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-058420

出 願 人
Applicant (s):

東レ株式会社



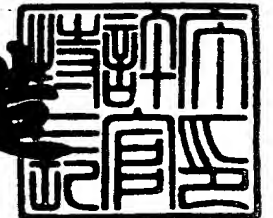
09/830215

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3078777

【書類名】 特許願

【整理番号】 21E19530-A

【提出日】 平成12年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/34

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業
 場内

 【氏名】 中島 彰二

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業
 場内

 【氏名】 恒川 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業
 場内

 【氏名】 窪田 啓

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 平井 克彦

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二軸配向積層ポリエステルフィルム及び磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A 層／B 層／C 層の少なくとも 3 層積層構成からなり、少なくとも A 層が、ポリエステルとポリエーテルイミドからなり、A 層の表面粗さ R_a が $0.2 \sim 10 \text{ nm}$ 、かつ、該 A 層と反対側の層の表面粗さ R_a が $1 \sim 30 \text{ nm}$ であることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 A 層のポリエステルが、エチレンテレフタレート単位を主たる成分とするポリエステルである請求項 1 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 A 層のポリエーテルイミドの含有量が $1 \sim 70$ 重量％である請求項 1 または 2 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 A 層が不活性粒子を実質上含有しないものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 フィルム全厚みが $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、かつ、A 層厚みがフィルム全厚みの $0.1 \sim 3.0 \%$ である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 6】 長手方向、幅方向の弾性率が 4.3 GPa 以上、長手方向と幅方向の弾性率の和が $10 \sim 25 \text{ GPa}$ である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に強磁性金属薄膜層を設けてなる磁気記録媒体。

【請求項 8】 デジタル記録方式のカセットテープ用である請求項 7 記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面に微細な突起を形成させ、強磁性金属薄膜層を設けた磁気記録媒体用基材として有用な二軸配向積層ポリエステルフィルムに関するものである

【0002】

【従来の技術】

磁気記録媒体用ベースフィルムにおいては、従来、耐摩耗性や走行性を向上させるために、微細な粒子を添加しフィルム表面に突起を設け目的を達成させていた（例えば特開昭59-171623号公報）。

【0003】

しかし、近年の磁気テープの高性能化により、ベースフィルム表面の突起高さを低くして、スペーシングロスを低減することが求められ、さらに、走行耐久性を得るために超微細な突起を高密度に形成させる必要性が高まっており、これらの要求を満足する表面を有するフィルムの開発が切望されている。超微細な粒子を多量に含有させると粒子凝集が起き粗大突起が生じてしまい、フィルム製膜工程や加工工程において、この粗大突起が搬送ロール上に脱落しフィルムに傷を付けるという問題、さらに磁気テープとした時、電磁変換特性の低下や繰り返し走行などによる傷や削れ粉が発生するという問題があり、粒子による超微細突起を高密度に形成することは非常に困難であるというのが、当該分野の現状である。

【0004】

一方、ポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート（PET）を用い、ポリエーテルイミド（PEI）の熱可塑性樹脂との組成物については過去にも記述があり、その重量分率の増加に伴ってガラス転移温度が上昇することが示されている（例えば、「JOURNAL of APPLIED POLYMER SCIENCE」1993年、48巻、935-937頁、「Macromolecules」1995年、28巻、2845-2851頁、「POLYMER」1997年、38巻、4043-4048頁」等）。しかしながら、PETとPEIの混合したフィルムに関する報告はなされておらず、ましてや、該フィルムの表面特性については全く知られていなく、検討されていないのが実状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題点を解決するものであり、安定したフィルム搬送性と耐削れ性（以下、走行耐久性と言う）を有し、かつ電磁変換特性に優れ、強磁性金属薄膜層を設けた磁気記録媒体用基材として有用な二軸配向積層ポリエステルフィルムに関するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この目的に沿う本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、A層／B層／C層の少なくとも3層積層構成からなり、少なくともA層が、ポリエステルとポリエーテルイミドからなり、A層の表面粗さRaが0.2～10nm、かつ、該A層と反対側の層の表面粗さRaが1～30nmであるものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明でいうポリエステルは、特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレン α , β -ビス（2-クロルフェノキシ）エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、エチレン2, 6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位で主要構成成分とする場合が好ましい。中でもエチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルの場合が特に好ましい。なお、本発明の効果を阻害しない範囲内で2種以上のポリエステルを混合しても良いし、共重合のポリマーを用いても良い。

本発明のポリエステルの固有粘度は、特に限定されないが、フィルム成形加工の安定性やポリイミドとの混合性の観点から、0.45～3（dl/g）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、0.6～2（dl/g）である。また、積層ポリエステルフィルムの固有粘度は、特に限定されないが、フィルム成形加工の安定性や寸法安定性などの観点から、0.4～2（dl/g）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～1.5（dl/g）である。

【0008】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、A層／B層／C層の少なくとも3層の積層構成を有する。3層以上であれば、4層でもそれ以上でもよいが、3層積層構成である場合に、本発明の効果を達成し易く、走行耐久性、電磁変換

特性が良好となるので特に好ましい。単層や2層構造のフィルムでは走行耐久性、電磁変換特性を同時に満足させることができないので好ましくない。

【0009】

次に、本発明の積層ポリエステルフィルムでは、これを構成する上記各層の少なくとも一層が二軸に配向している必要がある。3層以上の積層構造を有する本発明のフィルムでは、全部の層が二軸に配向していると特に好ましい。全ての層が無配向や一軸配向では本発明の特性を満足させることができない。

【0010】

本発明の積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面のA層が、ポリエステルとポリエーテルイミドからなることが必要である。ポリエステルとポリエーテルイミドからなるA層表面は、添加粒子に頼ることなく微細突起が緻密に形成でき本発明の効果が得られる。

【0011】

本発明のA層のポリエーテルイミドの含有量は、特に限定されないがA層の1～70重量%、好ましくは10～60重量%、より好ましくは20～50重量%であることが、フィルム表面の耐久性や、電磁変換特性などの観点から好ましい。

【0012】

ポリエステルとポリエーテルイミドの溶融粘度は大きく異なるため、ポリエーテルイミドの含有量が、1重量%未満であると、押出機にて十分な混練を得て互いに相溶することが困難なことがあり、相溶できたとしても、フィルムの走行性や巻き姿、電磁変換特性が著しく低下したりすることがある。

【0013】

ここでいう相溶とは、得られたチップのガラス転移温度(T_g)が単一であることにより判断できる。また、このように両者が相溶した場合の T_g は、ポリエチレンテレフタレート(T_g)とポリエーテルイミドのペレットの T_g の間に存在することが一般的に知られている。なお、単一のガラス転位点温度(T_g)を有するとは、理想的には、文字通り、 T_g が唯一1つのみ認められ、それ以外の T_g ないしはそれに相当するものが全く、認められないことであるが、前記 T_g の熱

流束のギャップ以外に熱流束のギャップ様のものが認められたとしても、前記 T_g の $1/10$ 以下の熱流束のギャップである場合には、これを無視し、単一のガラス転位点温度 (T_g) を有するものと見なす。また、ガラス転移温度付近に、 5 mJ/mg 以下のショルダーがあっても、単一の T_g を有するものと見なす。

【0014】

また、これとは逆に70重量%を越えポリエーテルイミド含有量が大きすぎると、ポリマー溶融押出性が困難であったり、フィルム延伸時にフィルムが破れやすくなることがある。

【0015】

本発明のA層の補外ガラス転移開始温度 ($T_{g\text{-onset}}$) は、特に限定されないが $90 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $95 \sim 130^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲内である。

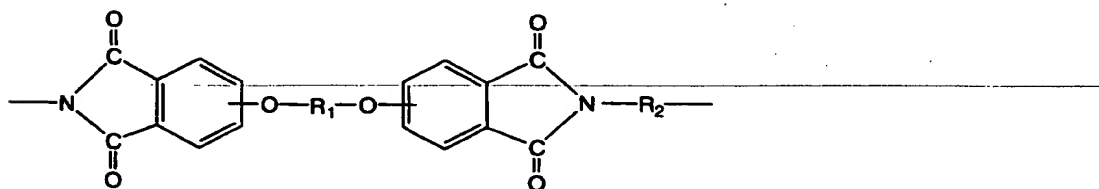
【0016】

本発明の、A層のポリエステルにポリエーテルイミドを添加する時期は、特に限定されないが、ポリエステルの重合前、例えば、エステル化反応前に添加してもよいし、重合後に溶融押出前に添加してもよい。また、ポリエステルとポリエーテルイミドでペレタイズしてもよい。

【0017】

本発明のポリエーテルイミドとしては、脂肪族、脂環族または、芳香族系のエーテル単位と環状イミド基を繰り返し単位として含有するポリマーであり、溶融成形性を有するポリマーであればよく、特に限定されず、ポリイミド構成成分にエーテル結合を含有する、下記一般式で示される。

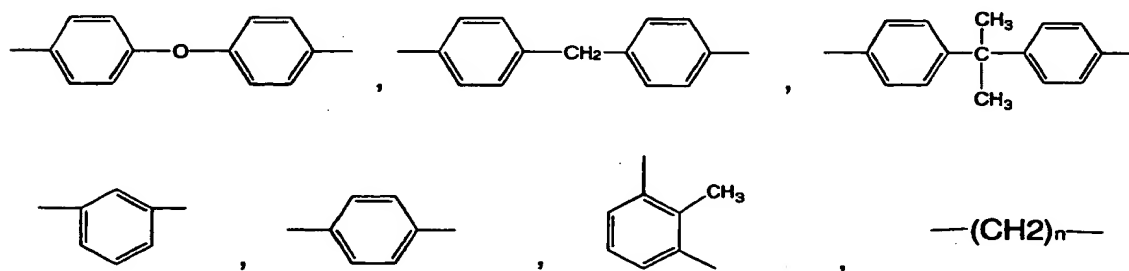
【化1】



(ただし、上記式中 R_1 は、6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族または脂肪族残基； R_2 は6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族残基、2～20個の炭素原子を有するアルキレン基、2～20個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、及び2～8個の炭素原子を有するアルキレン基で連鎖停止されたポリジオルガノシロキサン基からなる群より選択された2価の有機基である。)

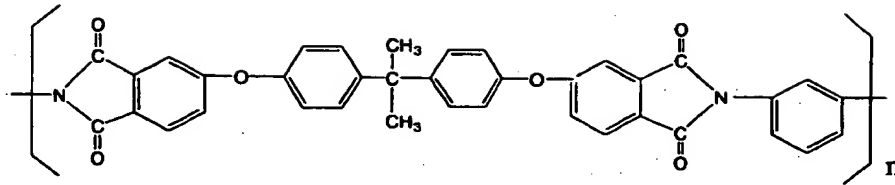
上記 R_1 、 R_2 としては、例えば、下記式群に示される芳香族残基を挙げることができる。

【化2】

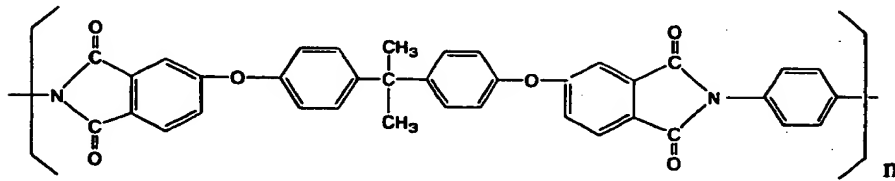


本発明では、ポリエステルとの相溶性、コスト、溶融成形性等の観点から、下記式で示される構造単位を有する、2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミン、またはp-フェニレンジアミンとの縮合物が好ましい。このポリエーテルイミドは、“ウルテム”（登録商標）の商標名で、ジーイープラスチックス社より入手可能である。

【化 3】



または



なお、A層の表面に易接着層等を0.001～0.2 μ m積層乃至はコーティングして磁性層との接着性等を改善することできる。又、A層の反対側の層の表面に易滑層等を0.01～2 μ m積層乃至はコーティングして走行性等を改善することもできる。ただし、その場合でも、それぞれ前記表面粗さの数値範囲を満たすように調製されることが好ましい。

【0018】

なお、本発明の、二軸配向積層ポリエステルフィルムを構成するA層には、不活性粒子を含有させても良いが、実質上含有しないことが好ましい。実質上含有しないとは、特に限定されないが、不活性粒子含有量が0.01重量%以下であり、好ましくは0.005重量%以下、より好ましくは0.0025重量%以下である。従来フィルムのように、微細粒子を高濃度含有させるとフィルムの走行性は改良されるが、粒子凝集による粗大突起が生じ、この粗大突起にかかる摩擦力などにより突起が削られ、粒子が脱落し磁気記録媒体にした時に走行耐久性の悪化、電磁変換特性の低下の問題が生じるため好ましくない。そのため不活性粒子を含有させる場合には、粒子の大きさとしては5～100nm、好ましくは10～80nm、粒子含有量はA層ポリマーの0.5重量%未満であることが好ましい。

【0019】

なお、不活性粒子とは、例えば、化学反応作用や触媒作用でポリマーを変質・劣化させない特性や、電磁氣的干渉により磁気記録に悪影響を与えない特性を有するものであるが、特に限定されるものではない。なお、A層においては原則として、ポリマー生成時の触媒粒子は、不活性粒子とは見なさない。

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムのB層、C層を構成するポリエステルは特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレン- α ， β -ビス（2-クロルフェノキシ）エタン-4，4'-ジカルボキシレート、エチレン2，6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に特に好ましい。中でもエチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルの場合が特に好ましい。なお、本発明を阻害しない範囲内で2種以上のポリエステルを混合しても良いし、共重合のポリマーを用いても良い。

【0020】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムのB層には、特に限定されないが、磁気テープとしたとき、良好な電磁変換特性を得るために、不活性粒子を含有しないことが好ましい。

【0021】

前記、エチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルの重合方法は、直重法およびDMT法のいずれによってもよいが、DMT法の時はエステル交換触媒として酢酸カルシウムを用いることが好ましい。また重合段階では、特に限定されないが、ゲルマニウム化合物を重合触媒として用いる。ゲルマニウム触媒としては、公知のとおり、(1)無定形酸化ゲルマニウム、(2)5 μ m以下の結晶性酸化ゲルマニウム、(3)酸化ゲルマニウムをアルカリ金属またはアルカリ土類金属もしくはそれらの化合物の存在下にグリコールに溶解した溶液、および、(4)酸化ゲルマニウムを水に溶解し、これにグリコールを加え水を留去して調整した酸化ゲルマニウムのグリコール溶液等が用いられる。

【0022】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムのC層は、特に限定されないが、不活性粒子を含有していると走行性、電磁変換特性がより一層良好となり好ましい。C層に含有する粒子の平均径は、1 μ m以下、好ましくは0.5 μ m以下で

ある。不活性粒子としては、例えば、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、湿式または乾式シリカ、コロイド状シリカ、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、アルミナおよびジルコニア等の無機粒子、アクリル酸類、スチレン等を構成成分とする有機粒子、ポリエステル重合反応時に添加する触媒等によって析出する、いわゆる内部粒子などがあり、これらを適宜選択して用いることができる。粒子の含有量はC層ポリマーに対して、0.5重量%以下であることが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0023】

C層のポリエステル層の厚みは、特に限定されないが、 $0.01\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.1\mu\sim 1.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であることが、本発明のフィルムを得るのに有効である。

【0024】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、特に限定されないが、フィルム全厚みが $3\sim 8\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\sim 7\mu\text{m}$ であり、かつ、A層厚みがフィルム全厚みの0.1～50%、好ましくは0.5～25%、より好ましくは1～20%であることが、フィルム表面の耐久性や、電磁変換特性などの観点から好ましい。

【0025】

また、本発明のフィルムの長手方向、幅方向の弾性率は、特に限定されないが、4.3GPa以上、好ましくは4.5GPa以上、より好ましくは5.2GPa以上である。長手方向と幅方向の弾性率の和は $10\sim 25\text{GPa}$ 、好ましくは $11\sim 22\text{GPa}$ 、より好ましくは $12\sim 20\text{GPa}$ であることがフィルム表面の走行耐久性や、電磁変換特性などの観点から好ましい。該弾性率の和が 10GPa 未満では、磁気記録媒体用などに用いる場合、走行時の磁気記録ヘッドやガイドピンから受ける張力のため、磁気テープに伸び変形が生じやすくなり、さらに電磁変換特性に悪影響を与えたりして、実用上使用に耐えないことがある。また、該弾性率の和が 25GPa を越えるフィルムは工業的に製造が困難であったり、フィルムの耐引裂性や寸法安定性が著しく低下したりすることがある。

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、本発明を阻害しない範囲内で

、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、ワックスなどの有機滑剤などが添加されてもよい。

【0026】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの用途は、特に限定されないが、本発明のフィルムは、A層側表面に強磁性金属薄膜層を設けることを特徴とする磁気記録媒体、特にデジタル記録方式のカセットテープ用として有用である。この場合、強磁性金属薄膜上に保護膜が設けられていてもよく、この保護膜によってさらに走行耐久性を改善することができる。保護膜としては、シリカ、アルミナ、チタン、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物保護膜、窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物保護膜、炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物保護膜、グラファイト、無定型カーボンなどの炭素からなる炭素保護膜があげられる。

【0027】

前記炭素保護膜としては、プラズマCVD法、スパッタリング法等で作成したアモルファス、グラファイト、ダイヤモンド構造、もしくはこれらの混合物からなるカーボン膜を挙げることができ、一般にダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる硬質カーボン膜が特に好ましい。また、この硬質炭素保護膜上に付与する潤滑剤との密着をさらに向上させる目的で、硬質炭素保護膜表面を酸化性もしくは不活性気体のプラズマによって表面処理しても良い。また、磁気記録媒体において、乾式法の場合、走行耐久性および耐食性を改善するため、上記磁性膜もしくは保護膜上に、潤滑剤や防錆剤を付与することが好ましい。

【0028】

次に、本発明のPET/PEIの積層ポリエステルフィルムの製造方法の一例を説明するが、これに限定されるものではない。

本発明のA層で用いるポリエステルは公知の方法により得られるものを用いることができる。又、ポリエーテルイミドは特に限定されるものではないが、例えば、“ウルテム”を用いることができる。以下にポリエチレンテレフタレート为例にポリエステルを得る方法を説明するが、これに限定されるものではない。まず、常法に従い、テレフタル酸とエチレングリコールからエステル化し、または

、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールをエステル交換反応により、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート（BHT）を得る。次にこのBHTを重合槽に移行しながら、真空下で280℃に加熱して重合する。この時、所定量のポリエーテルイミドを添加しておいてもよい。必要に応じて、得られたポリエステルペレットを減圧下で固相重合する。固相重合する場合は、あらかじめ180℃以下の温度で予備結晶化させた後、190～250℃で1mmHg程度の減圧下、3～50時間固相重合させ、固有粘度0.5～1（dl/g）のペレットを作る。

【0029】

また公知の方法で重合したポリエチレンテレフタレートのペレットとポリエーテルイミドのペレットを、任意の割合で混合して、270～300℃に加熱されたベント式2軸混練押出機に供給して溶融押出し、両者を混練する方法もある。このときの剪断速度は50～300 sec⁻¹が好ましく、より好ましくは100～200 sec⁻¹、滞留時間は0.5～20分が好ましく、より好ましくは1～15分の条件である。また、必要に応じて、得られたチップを再び二軸押出機に投入し相溶するまで押出を繰り返してもよい。上記混練によって、ポリエチレンテレフタレートとポリエーテルイミドは相溶し、ガラス転移点が単一のポリエステルのペレットを得ることができる。

【0030】

また、B層およびC層を構成するポリエステルは、例えばテレフタル酸とエチレングリコールを用いて直接重合法、テレフタル酸ジメチルエステルとエチレングリコールを用いたエステル交換法、テレフタル酸ジエチレングリコールが重縮合されたもので、公知の方法で製造することができる。この場合、ポリエチレンテレフタレートの固有粘度は、0.45～1.5（dl/g）であることが好ましい。

【0031】

またポリエステルの粒子を含有させる場合は、エチレングリコールに粒子を所定割合にてスラリーの形で分散させ、このエチレングリコールをテレフタル酸と重合させる方法が好ましい。粒子を添加する際には、例えば、粒子を合成時に得

られる水ゾルやアルコールゾルを一旦乾燥させることなく添加すると粒子の分散性がよい。また、粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルペレットと混合し、ベント式2軸混練押出機を用いて、ポリエステルに練り込む方法も有効である。

【0032】

ポリエーテルイミド、あるいは、粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で作ったPEIを高濃度含有するペレット、あるいは高濃度の粒子のマスターペレットを作っておき、それを製膜時に、ポリエーテルイミドまたは粒子を実質的に含有しないポリエステルペレットで希釈して、それぞれの含有量を調節する方法が有効である。

【0033】

次に、これらのポリエステルを十分乾燥した後、A層/B層/C層の少なくとも3層積層構成のフィルムにするために、少なくとも3台の押出機で3層以上の積層用マニホールド又は合流ブロックを用いて、溶融状態のポリエステルを積層し、スリット状口金から溶融押出し、20～60℃のキャストイングドラム上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。この場合、溶融ポリマーの異物や変質ポリマーを除去するために各種のフィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド、金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。また、必要に応じて、それぞれのポリマー流路にスタティックミキサー、ギャポンプを設置し、ポリマ押出量を制御して、各層の積層厚みを調節する方法は本発明の効果を得るのに有効である。

【0034】

さらに、合流ブロック方式を用いる場合は、ポリマー合流部分を矩形のものとし、A層を構成するポリエーテルイミド含有のポリエステルポリマーが、未延伸フィルムとした場合に、フィルムの幅方向の端部まで、全面に積層されない様なポリマー合流方式にしておくことが、本発明の効果を得るのに有効である。

【0035】

ポリエステルA、B、C層を構成する、各ポリマーの固有粘度の差（絶対値）を0～1.5（dl/g）、好ましくは0～1（dl/g）の範囲にしておくこ

とが、本発明のフィルムを安定して工業的に製造するのに有効である。

【 0 0 3 6 】

該未延伸フィルムにおいて、溶融状態のポリマーを口金から押し出す場合のドラフト比（＝口金リップポリマ流速／キャストイングドラム上のフィルム（ポリマ）流速）は5～30とすることが、本発明のフィルムを得る上で好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、該未延伸フィルムの幅方向の厚みは、一般的に端部（フィルム端から3mm中央より）のフィルム厚み t_1 を、中央部のフィルム厚み t_2 より大きくするが、この比 t_1/t_2 が1.3～7、好ましくは1.5～5になるように口金リップ間隙を調整しておくことと所望のフィルムを、長さ方向、幅方向に斑なく、安定して得られるため好ましい。

【 0 0 3 8 】

次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸法が、延伸破れなく本発明フィルムを得るのに有効である。長手方向の延伸は、通常ロールを用いて行われるが、延伸温度は80～150℃、好ましくは90～120℃である。長手方向の延伸は、1段もしくは2段階以上の多段階で行い、2～8倍、好ましくは2.5～7倍の範囲で延伸することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

幅方向の延伸は、公知のテンターを用いて、90～160℃、好ましくは100～150℃の延伸温度で3～6倍、好ましくは3.5～5倍、幅方向の延伸速度は3000～30000%/分の範囲で行うのがよい。幅方向の延伸条件をこの範囲とすることは、本発明の効果を有効に得るのに特に好ましい。さらに、この二軸延伸フィルムを、さらに、逐次二軸延伸法と同時二軸延伸法を組み合わせで行うことは、本発明の効果をj得るために有効である。この場合の延伸条件は、延伸温度を110～150℃、延伸倍率1.1～1.8にすることが好ましい。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は180～250℃、特に200～220℃で行うのが有効である。熱処理の時間は、1～20秒

の範囲が好適である。

【0040】

(物性の測定方法ならびに効果の評価方法)

本発明における特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次の通りである。

【0041】

(1) 表面粗さ R_a

小坂研究所製の高精度薄膜段差測定器 ET-10 を用いて中心線平均粗さ R_a を測定した。条件は下記のとおりであり、フィルム幅方向に走査して 20 回測定を行った平均値をもって値とした。

- ・ 触針先端半径：0.5 μm
- ・ 触針荷重 : 5 mg
- ・ 測定長 : 1 mm
- ・ カットオフ値：0.08 mm。

【0042】

(2) 補外ガラス転移開始温度 ($T_{g\text{-onset}}$)、ガラス転移温度 (T_g)

JIS-K7121 に従って、測定した。

装置：セイコー電子工業（株）製“ロボット DSC-RDC220”

データ解析—“ディスクセッション SSC/5200”

サンプル質量：5 mg

昇温速度：20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

【0043】

(3) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25 $^{\circ}\text{C}$ で測定した溶液粘度から下式から計算される値を用いる。すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ 、 C は溶媒 100 ml あたりの溶解ポリマ重量 ($\text{g} / 100 \text{ ml}$ 、通常 1.2)、 K はハギンス定数 (0.343 とする) である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

【0044】

(4) 積層厚さ

透過型電子顕微鏡（日立製H-600型）を用いて、加速電圧100kVで、フィルム断面を、超薄切片法（RuO₄染色、）で観察し、その界面をTEM写真のコントラストの濃淡差でとらえたり、また隣接する層の一方が粒子を含有する場合は粒子の有無や粒子の形状の違いから、各層の界面をとらえ、その積層厚さを求める。倍率は、判定したい積層厚さによって選ぶことが通常であり、特に限定されないが、1万～20万倍が適当である。

【0045】

また、粒子を含有する場合は、2次イオン質量分析装置（SIMS）を用いて、表層から深さ3000nmの範囲のフィルム中の粒子の内もっとも高濃度の粒子に起因する元素とポリエステルの炭素元素の濃度比（ M^+/C^+ ）を粒子濃度とし、表面から深さ3000nmまで厚さ方向の分析を行う。表層では表面という界面のために粒子濃度は低く表面から遠ざかるにつれて粒子濃度は高くなる。本発明フィルムの場合は一旦極大値となった粒子濃度がまた減少し始める。この濃度分布曲線をもとに表層粒子濃度が極大値の1/2となる深さ（この深さは極大値となる深さよりも深い）を求め、これを積層厚さとする方法もある。条件は次の通りである。

1)測定装置

2次イオン質量分析装置（SIMS）

西独、ATOMIKA社製 A-DIDA3000

2)測定条件

1次イオン種 : O_2^+

1次イオン加速電圧 : 12KV

1次イオン電流 : 2.00nA

ラスター領域 : 400 μ m \square

分析領域 : ゲート30%

測定真空度 : 5.0×10^{-9} Torr

E-GUN : 0.5KV-3.0A

なお、表層から深さ3000nmの範囲に最も多く含有する粒子が有機高分子粒子の場合はSIMSでは測定が難しいので、表面からエッチングしながらXPS（X線光電子分光法）、IR（赤外分光法）などで上記同様のデプスプロファイルを測定し積層厚みを求めることもできる。

【0046】

(5) PEIの含有量

PEI含有のポリエステル（例えばPETの場合）フィルムをヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムのようなPEIとPETを溶解する適切な溶媒に溶解し、次のような条件で、¹H核のNMR（核磁気共鳴）スペクトルを測定する。得られたスペクトルで、PEIのビスフェノールAの芳香族のプロトンに相当する吸収（7.0ppm）と、PETのテレフタル酸の芳香族プロトンに相当する吸収（8.1ppm）とのピーク面積強度をもとめ、その比率とプロトン数よりブレンドのモル比を算出し、重量比に換算する。

NMR測定条件

装置	: BRUKER DRX-500（ブルカー社製）
溶媒	: HFIP／重クロロホルム
観測周波数	: 499.8MHz
基準	: TMS（0ppm）
測定温度	: 30℃
観測幅	: 10KHz
データ点	: 64K
acquisiton time	: 4.952秒
pulse delay time	: 3.048秒
積算回数	: 256回

また、顕微FT-IR法（フーリエ変換顕微赤外分光法）で組成分析を行い、ポリエステルのカルボニル基の強力なピークが測定しやすいので、これを定量してポリエステル含有量を求め、PEI含有量を逆算することが簡便である。なおこの場合、ピーク高さ比を重量比に換算するために、あらかじめ重量比既知のサンプルで検量線を作成してポリエステルとそれ以外の物質の合計量に対するポリ

エステル比率を求めた。また、必要に応じてX線マイクロアナライザーを併用した。

【0047】

(6) 粒子の含有量

顕微FT-IR法（フーリエ変換顕微赤外分光法）で組成分析を行い、ポリエステルのカルボニル基に起因するピークと、ポリエステル以外の物質に起因するピークの比から求めた。なお、ピーク高さ比を重量比に換算するために、あらかじめ重量比既知のサンプルで検量線を作成してポリエステルとそれ以外の物質の合計量に対するポリエステル比率を求めた。また、必要に応じてX線マイクロアナライザーを併用した。また、ポリエステルとPEIは溶解し粒子は溶解させない溶媒が選べる場合は、ポリエステルとPEIを溶解し、粒子をポリエステルから遠心分離し、粒子の重量百分率を求めた。

【0048】

(7) 弾性率

ASTM-D882に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件とした。

測定装置：オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置

“テンシロンAMF/RTA-100”

試料サイズ：幅10mm×試長間100mm、

引張り速度：200mm/分

測定環境：温度23℃、湿度65%RH。

【0049】

(8) 走行耐久性（耐傷つき性）

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行試験機を用いてステンレス製ガイドピン（表面粗度：Raで40nm）上を、フィルムA層側の表面が接触するように走行させる（走行速度：50m/分、巻き付け角45°、入側張力35g、走行回数1回）。このとき、フィルムに入った傷を顕微鏡で観察し、幅2μm以上の傷がテープ幅あたり2本未満は優、

2本以上10本未満は良、

10本以上は不良

と判定した。優が望ましいが、良でも実用的には使用可能である。

【0050】

(9) 走行耐久性(耐削れ粉性)

上記(7)の方法の測定条件において、繰返し走行(3分間×20回往復)させ、走行後ガイドピン表面に付着した付着粉を目視で観察し次の基準で判定を行った。

全く粉が付着していない 5点

やや粉が付着している 3点

多量に粉が付着している 1点

5点と3点の間を4点、3点と2点の間を1点とし、4点より点数の高いものを耐削れ粉良好とした。

【0051】

(10) 磁気テープの電磁変換特性(S/N)

本発明のフィルムのA層表面に連続真空蒸着装置を用いて、微量の酸素の存在下にコバルト・ニッケル合金(Ni20重量%)の厚み200nmの蒸着層を設けた。さらに、蒸着層表面にカーボン保護膜を公知の手段で形成させた後、8mm幅にスリットし、パンケーキを作成した。次いで、このパンケーキから長さ200mm分をカセットに組み込み、カセットテープをした。

【0052】

市販のHi8用VTRを用いてビデオS/N比を求めた。S/N比の測定には、TV試験信号発生器から信号を供給し、ビデオノイズメーターを用い、市販のスタンダードHi8MEテープを0デシベル(dB)として比較測定した。なお、走行条件は25℃、60%RHである。

【0053】

電磁変換特性が市販のHi8MEテープと比較して、+1dB以上あれば、デジタル記録方式のVTRテープとして、十分使用できるレベルである。次のように、判定した。

○ : + 3 d B 以上

(データストレージ用磁気記録媒体として十分しろう可能である)

△ : + 1 d B 以上、+ 3 d B 未満

(デジタル記録方式のVTRテープとして、十分使用できるレベルである)

× : + 1 d B 未満

(記録方式のVTRテープとして、不十分なレベルである)。

【 0 0 5 4 】

(1 1) 磁気テープの走行耐久性

上記磁気テープを 2 5 ℃、6 0 % R H で 2 0 0 回走行後、S / N 比を測定し、次のように判定した。

○ : S / N 比の低下が 1 d B 以下のもの。

△ : S / N 比の低下が 2 d B 以下のもの。

× : S / N 比の低下が 2 d B を越えるもの。

【 0 0 5 5 】

【実施例】

次の実施例に基づき、本発明の実施形態を説明する。

【 0 0 5 6 】

実施例 1

公知の方法で、酢酸マグネシウムを触媒として用いジメチルテレフタレートとエチレングリコールよりビスヒドロキシメチルテレフタレートを得た。ビスヒドロキシメチルテレフタレートの重合を酸化ゲルマニウム触媒を用いて行い重合触媒残査等に基づき形成される微細粒子、即ち内部粒子をできる限り含まない実質的に無配向、非結晶の軟化点 2 5 8 ℃のポリエチレンテレフタレートを得た (固有粘度 0. 7 0)。このペレットを 5 0 重量%とポリエーテルイミドのペレット“ウルテム 1 0 1 0” (ジーイープラスチック社 登録商標) 5 0 重量%を、2 8 0 ℃に加熱されたベント式の 2 軸混練押出機に供給して、剪断速度 1 0 0 s e c⁻¹、滞留時間 1 分にて溶融押出し、ポリエーテルイミドを 5 0 重量%含有したポリエステルペレットを得た。得られたチップは透明であり、単一のガラス転移温度しか観測されなかった。

【0057】

フィルム構成がA/B/Cの3層積層フィルムとするために、A層用のポリマーとして、前記のポリエーテルイミドを50重量%含有したペレットと、粒子を含まない、ポリエチレンテレフタレートのペレットを予め溶融混合し、ポリエーテルイミドを30重量%含有したペレット原料を作成して用いた。

【0058】

また、B層用のポリマーは、上記A層用のポリエチレンテレフタレート単一で粒子を含まないペレットを用いた。

【0059】

C層は、公知の方法により得られたポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.62、平均径0.2 μ mの球状架橋ポリスチレン粒子0.3重量%配合）のペレットを用いた。

【0060】

それぞれのペレットを、170℃で6時間真空乾燥した後に押出機A、B、Cに供給し、押出機Aは285℃で、押出機B、Cは280℃で溶融押出した。これらのポリマーを公知の方法で濾過し、3層用の矩形の合流ブロック（フィードブロック）にて、A層/B層/C層の3層積層した。また各層の厚みはそれぞれのラインに設置されたギャポンプの回転数を調節して押出量を制御することによって調節した。これを静電印加キャスト法を用いて、表面温度25℃のキャストリングドラム上に巻き付けて冷却固化し、未延伸フィルムを作った。

【0061】

この未延伸フィルムを95℃で長手方向に3.4倍延伸した。この延伸は押出機A、B、Cに、2組ずつのロールの周速差を利用して行った。この一軸延伸フィルムをテンターを用いて100℃で幅方向に4.8倍延伸した。続いてこのフィルムを定長下で220℃、5秒間熱処理し、厚さ6 μ mの積層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの構成・特性は、表1、2に示した通りである。

【0062】

実施例2～4

実施例1と同様にして、表1のようにA層のポリエーテルイミドの含有量を変更して、ポリエーテルイミド含有ポリエステル原料とした。実施例1と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。なお、実施例2の、C層用のポリマーとして、平均径0.2 μm の球状架橋ポリスチレン粒子0.2重量%と、平均径0.6 μm の球状架橋ポリスチレン粒子0.05重量%配合)のペレットを用いた。

【0063】

実施例3のA層側のポリマーとして、平均径0.03 μm の球状シリカ粒子0.3重量%配合したものをを用いた。そのほかは実施例1と、同様の方法で、押出、延伸を行い二軸配向積層フィルムを得た。なお、実施例2～4は長手方向に3.2倍、横方向4.5倍に延伸した後、更に縦に140℃で1.5倍延伸した後、230℃で4秒間熱処理し、厚さ5 μm の積層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの構成・特性は、表1, 2に示した通りである。

【0064】

実施例5

公知の方法により得られたポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.62）を40重量%とポリエーテルイミドのペレット“ウルテム1010”（ジーイープラスチック社 登録商標）60重量%を、280℃に加熱されたベント式の2軸混練押出機に供給して、剪断速度100 sec^{-1} 、滞留時間1分にて熔融押出し、ポリエーテルイミドを60重量%含有したポリエステルチップを得た。得られたチップは透明であり、単一のガラス転移温度しか観測されなかった。このペレットを180℃で3時間真空乾燥した後に押出機Aに供給した。そのほかは、実施例1と同様にして長手方向に延伸し、さらに、テンターを用いて、幅方向に温度90℃で4.2倍延伸した。続いて、ロール式延伸機で長手方向に2段で、温度150℃で1.5倍に再延伸し、テンターを用いて幅方向に温度180℃で1.4倍再延伸した。定長下で温度220℃で10秒間熱処理後、幅方向に2%の弛緩処理を行い、厚さ4.5 μm の積層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの構成・特性は、表1, 2に示した通りである。

【0065】

実施例 6

公知の方法により得られたポリエチレン-2, 6-ナフタレート (PEN) のペレットを60重量%とポリエーテルイミド (PEI) のペレット40重量%を、295℃に加熱されたベント式の2軸混練押出機に供給して、溶融押出し、ポリエーテルイミドを40重量%含有したPEN/PEIのペレットを作成した。ペレットは透明であり、単一のガラス転移温度しか観測されなかった。このペレットを170℃で6時間真空乾燥した後に295℃の押出機Aに供給した。そのほかは、実施例1と同様にして長手方向に延伸し、さらに、テンターを用いて、幅方向に温度100℃で延伸した。定長下で温度220℃で5秒間熱処理後し、厚さ5.5 μm の積層ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの構成・特性は、表1, 2に示した通りである。

【0066】

比較例 1～3

実施例1と同様にして、表1のようにA層のポリエーテルイミドの含有量を変更して、ポリエーテルイミド含有ポリエステル原料とした。実施例1と同様の方法で積層ポリエステルフィルムを得た。なお、比較例2と3の、C層用のポリマーとして、平均径0.3 μm の球状架橋ポリスチレン粒子0.3重量%と、平均径0.8 μm の球状架橋ポリスチレン粒子0.03重量%配合したペレットを用いた。比較例1、2は実施例1と同様の方法で、押出、延伸を行い二軸配向3層積層フィルムを得た。比較例3は、A層/C層の2層構成とし実施例2と同様にして、フィルム厚さ6 μm の積層ポリエステルフィルムを作成した。得られたフィルムの構成・特性は、表1, 2に示した通りである。

【0067】

比較例 4～5

A層用の原料として実施例5と同様にして、ポリエチレンテレフタレート (PET) のペレット (固有粘度0.62) とポリエーテルイミドのペレットを、280℃に加熱されたベント式の2軸混練押出機に供給して、ポリエーテルイミドを含有したポリエステルチップを得た。比較例4は、B層に平均径0.2 μm の球状架橋ポリスチレン粒子0.2重量%添加し、C層には粒子を添加を添加せず、実施例1

と同様のA/B/Cの3層積層構成とし、実施例1と同様にして長手方向、幅方向に延伸し積層フィルムを作成した。比較例5は、A層のみの単層フィルムとしたが、製膜時に破れが生じ、フィルムが得られなかった。

【0068】

これらのフィルムの特性は表1、2に示したとおり、本発明の範囲のフィルムは、走行耐久性、電磁変換特性が共に優れた特性を有していた。しかし、本発明の範囲から外れる比較例のフィルムは、走行耐久性、電磁変換特性を同時に満足することができないことが分かる。

【表1】

	A層組成			各層の厚み A/B/C (μm)	表面粗Ra (nm)	
	PET (%)	PEI (%)	粒子		A層側	A層の反対 面側
実施例1	70	30	なし	1/4/1	0.9	10
実施例2	80	20	なし	1/3.5/0.5	1.3	6.5
実施例3	89.7	10	30nmの シリカ含有	0.05/3.95/1	4.5	7.8
実施例4	60	40	なし	0.5/3.5/1	2.0	7.6
実施例5	40	60	なし	0.05/3.45/1	7.5	6.5
実施例6	60*	40	なし	0.5/4/1	2.5	13
比較例1	50	50	なし	2/2/2	12.5	10
比較例2	99.5	0.5	なし	1/4/1	0.1	31
比較例3	70	30	なし	0.05/0/5.95	13.5	25
比較例4	25	75	なし	1/4/1	15.5	0.5
比較例5	25	75	なし	6	製膜不可	

*) 実施例6はPETに変えてPENを用いている。

【表 2】

	A層表面の走行耐久性		磁気テープの特性	
	耐削れ性	耐削れ粉性	電磁変換特性	走行耐久性
実施例 1	優	5 点	○	○
実施例 2	優	5 点	○	○
実施例 3	優	4 点	○	○
実施例 4	優	5 点	○	○
実施例 5	優	5 点	△	○
実施例 6	優	4 点	○	○
比較例 1	良	2 点	×	×
比較例 2	不良	1 点	△	×
比較例 3	不良	2 点	×	×
比較例 4	不良	1 点	×	△
比較例 5	製膜不可のためフィルムなし			

【発明の効果】

本発明によれば、ポリエステルにポリエーテルイミドを含有させ添加粒子に頼ることなくフィルム表面に微細な突起を緻密に形成し、表面粗さを規定することにより、走行耐久性が向上した積層ポリエステルフィルムを得ることができる。また、A層表面に強磁性金属薄膜層を設けた磁気記録媒体用として、電磁変換特性や走行耐久性などに優れたベースフィルムを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルム表面の耐久性向上などの品質向上を図り、特に、磁気記録媒体用として、電磁変換特性や走行耐久性などに優れた高品質のポリエステルフィルムを提供すること。

【解決手段】 本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、A/B/Cの少なくとも3層積層構成からなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、少なくともA層が、ポリエステルとポリエーテルイミドからなり、A層の表面粗さR_aが0.2～10nm、かつ、該A層と反対側の層の表面粗さR_aが1～30nmであることを特徴とするものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社